

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-321225

(43)Date of publication of application : 04.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

B60L 11/18

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 10/40

(21)Application number : 09-129486

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 20.05.1997

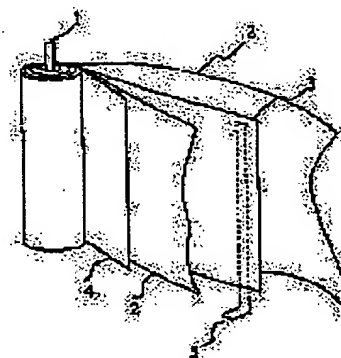
(72)Inventor : YAMAUCHI SHYUUKO  
TAKEUCHI SEIJI  
HONBOU HIDETOSHI  
YOSHIKAWA MASANORI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND PORTABLE ELECTRIC EQUIPMENT, ELECTRONIC EQUIPMENT, ELECTRIC VEHICLE AND POWER STORING DEVICE USING THIS LITHIUM SEMICONDUCTOR BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the stability and provide a power source with high capacity and density by using, in a negative electrode, a carbon particle by which a metal for forming an alloy with lithium and a metal forming no alloy with lithium are supported, and using a Mn-containing transition metal oxide in a positive electrode.

SOLUTION: A negative electrode 3 contains a carbon on which both a metal forming an alloy with lithium and a metal forming no alloy with lithium are supported, or both the metals are supported as their alloy. A positive electrode 4 contains a Mn-containing transition metal oxide. The metal forming an alloy with lithium forms the alloy, on the basis of metal atom 7 to lithium 1, in an atomic ratio less than it. As the carbon material, graphite carbon or amorphous carbon is used. The metal forming the alloy with lithium consists of at least one or more element selected from Ag, Sn, and Al. The metal forming no alloy with lithium is Cu element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 321225

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 12 月 4 日

(51) Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/58			H01M 4/58	
B60L 11/18			B60L 11/18	A
H01M 4/02			H01M 4/02	D
4/38			4/38	Z
10/40			10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)				

(21) 出願番号 特願平 9 - 129486  
(22) 出願日 平成 9 年 (1997) 5 月 20 日

(71) 出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目 6 番地  
(72) 発明者 山内 修子  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 武内 滯士  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(72) 発明者 本棒 英利  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内  
(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦 (外 1 名)

最終頁に続く

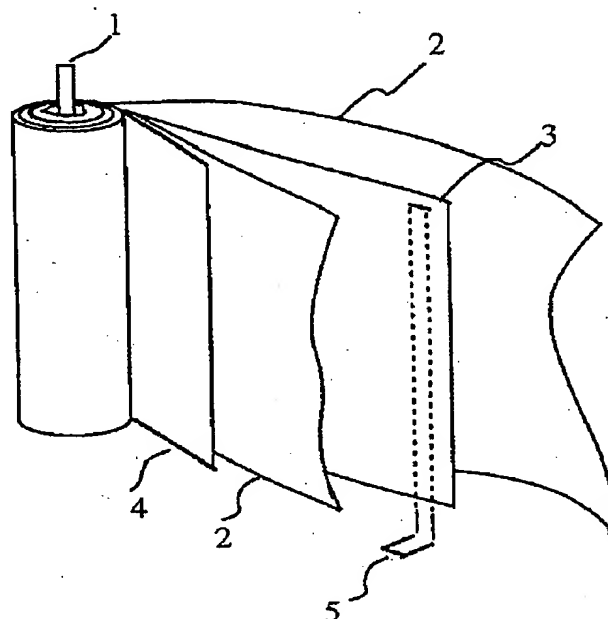
(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池、及びそのリチウム二次電池を用いた携帯用電気機器ならびに電子機器ならびに電気自動車ならびに電力貯蔵装置

(57) 【要約】

【課題】 高エネルギー密度、長寿命、低価格、かつ安全性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池は、負極 3 に、Ag などのリチウムと合金を形成する金属と Cu などのリチウムと合金を形成しない金属とが担持された炭素粒子を用い、正極 4 に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などの Mn 含有遷移金属酸化物を用いて構成したものである。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と負極と電解液とを備え、リチウムイオン挿入脱離反応を利用するリチウム二次電池において、

前記負極は、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属との該両者の金属が担持された炭素粒子、または前記両者の金属が合金を形成して担持された炭素粒子を含み構成され、前記正極は、Mn含有遷移金属酸化物を含み構成されることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】請求項 1 において、前記リチウムと合金を形成する金属は、リチウム 1 に対して金属原子 7 を基準としてそれ以下の原子比でリチウムと合金を形成するものであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 3】請求項 1 において、前記炭素材料は、黒鉛系炭素または非晶質系炭素であって前記リチウムと合金を形成する金属は、Ag, Sn, Al のうちから選ばれた少なくとも一つ以上の元素であり、前記リチウムと合金を形成しない金属は、Cu 元素であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 4】請求項 1 において、前記 Mn 含有金属酸化物は、当該組成が、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-x}\text{O}_z$  ( $0 < x \leq 0.3, 0 \leq z < 2$ )、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_w$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 1, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ , 第二遷移金属元素のうち少なくとも 1 種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_w$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 2, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ , 第二遷移金属元素のうち少なくとも 1 種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_w$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.3, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Mg, Ca}$  の少なくとも 1 種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_w$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.3, 0 \leq z < 2, \text{M: Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Ti, V, Cr, Ni}$  の少なくとも 1 種以上) のうちの 1 つであることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 5】請求項 1 において、前記炭素材料に担持される前記金属または前記合金の粒径は、100 (nm) 以下の微細粒子であることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 6】請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池を携帯する機器の電源に用いたことを特徴とする携帯用電気機器。

【請求項 7】請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池を内蔵する演算装置、記憶装置等のバックアップ電源に用いたことを特徴とする電子機器。

【請求項 8】請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池を走行用電動機の電源に用いたことを特徴とする電気自動車。

【請求項 9】請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載のリチウム二次電池を電力貯蔵のための電池に用いたことを特徴とする電力貯蔵装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、小型携帯用の電気機器、バックアップ電源を有する電子機器、電気自動車または電力貯蔵装置などの電源に好適なリチウム二次電池に係り、特に安価で安全性が高く、かつ従来の高容量二次電池と同等以上の放電容量を有するリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

- 10 【従来の技術】電子機器等の小型省力化に伴って電池電源の高容量化が望まれていて、この要望に応えたリチウム二次電池は、正極、負極及び非水電解液で構成されており、容積あたりのエネルギー密度が高く、軽量化に有利なことから、高容量化に向けて、個々の材料の特性の検討が行われ、電池特性の向上をめざして検討されている。例えば正極活物質材については、 $\text{NaFeO}_2$  タイプの層状化合物である  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、あるいはこれらの固溶体複合酸化物が検討されてきている。また、スピネル構造を持つ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  も検討されている。これら正極材の容量を発現させるための負極活物質材としては、Li イオンをドーブ・脱ドーブできる高結晶性の黒鉛系や、非晶質系の炭素材料が用いられている。
- 20 【0003】しかし、これらの炭素単独では実用的充放電速度において、炭素の理論容量を発現できない。また比較的容量の大きい炭素材においても放電時の電位が直線的に変化し、電池系において、実際に使用する電圧幅における容量が小さいという欠点がある。

- 【0004】これらの問題点を解決するために特開平 5-299073 号公報では、芯を形成する高結晶性炭素粒子の表面を 8 族の金属元素を含む膜で被覆し、さらにその上を炭素が被覆することによりなる炭素複合体を電極材料とすることが提案されている。そして、これによって表面の乱層構造を有する炭素材料が、リチウムのインターカレーションを助けると同時に、電極の表面積が大きくなるため充放電容量及び充放電速度が著しく向上したとしている。

- 【0005】また、特開平 2-121258 号公報では、 $\text{H/C} < 0.15$ 、面間隔  $> 3.37 \text{ \AA}$  及び C 軸方向の結晶子の大きさ  $\text{Lc} < 150 \text{ \AA}$  である炭素物質と、Li と合金化が可能な金属との混合物とすることにより、充放電サイクル寿命が長く、大電流における充放電特性も良好であるとしている。さらに、特開平 5-136099 号公報においては、リチウムのインターカレーション・デインターカレーション可能な黒鉛に酸化銅を付着させた酸化銅付着黒鉛複合体を負極に用いると大きい充放電容量を示すことが開示されている。

## 【0006】

- 【発明が解決しようとする課題】しかし、いずれの上記開示技術においても、負極炭素材の合成が難しく、炭素の理論容量が引き出されておらず体積エネルギー密度が
- 50

未だ十分とは言えない点がある。即ち、リチウム電池の体積エネルギー密度及びサイクル特性を向上させるためには、正極の容量向上と、負極の不可逆容量(第1回充電容量-第1回放電容量)の低減が達成されなければならない。更には、電解質を含む非水電解液の組成を前述の正極及び負極に対して最適化しつつ、前述の課題を解決しなければならない。

【0007】一方、正極活物質は現在 $\text{LiCoO}_2$ が市販されている電池の主流である。しかしながら、電気自動車や他の大きな機器を駆動するための電源には、大量の $\text{LiCoO}_2$ が必要となるが、Coの資源が少なく価格が安定しにくく供給の不足も懸念される。すなわち、Coは、高価であるため、供給が安定した安価な活物質への移行が必要となっている。

【0008】これに対して、Mn酸化物は、Mnがクラーク数も大きく資源が豊富であるため、 $\text{LiCoO}_2$ に代わる安価な活物質となり得る。しかしスピネルタイプの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を、炭素負極等や、リチウムを含まない負極と組み合わせた場合、理論容量は $148\text{mAh/g}$ であるが、実際使用できる容量はそれ以下であり、電池電圧が高いとはいえ、高容量化が難しい状況にある。また、動力用の電源としては、出力密度の高い電池が要求されるが、特に高速充放電の面で、従来のリチウム二次電池では電気自動車を駆動する電動機の電源としては不十分であった。

【0009】従って、資源量が豊富なMn系酸化物を正極活物質に利用可能とすれば、安価で体積エネルギー密度が大きく、充放電サイクル特性および出力特性に優れたリチウム二次電池を提供するとともに、これらを電池電源として用いる機器の小型化が図られると考えられる。

【0010】さらに、現在市販されている主流の $\text{LiCoO}_2$ /炭素材料の電池は、 $\text{LiCoO}_2$ の理論容量に対する実電池でのリチウムの利用率が約50%と小さく、過充電時に最大の電池の設計容量とほぼ同量の金属リチウムが放出される可能性がある。そのために、負極材料は過充電時に放出されるリチウム量を吸蔵できるだけの余裕を持った設計が本来であるならば必要である。しかしながら、電池の体積当たりの容量密度を上げるために、正極材料を多く詰め、負極材料を正極の利用容量密度に見合うだけしか詰めない設計が行われている。

【0011】特に炭素材料を負極とする場合は、炭素に吸蔵できる以上のリチウムは、表面に金属リチウムとして樹脂状に析出し、この樹脂状リチウムがセパレータを通過し正極を短絡する原因となる。短絡した電池は、充放電ができなくなることは勿論、短絡部に電流集中することによって、電池の内部温度上昇を引き起こし、活性な金属リチウムと、電解液に含まれる有機溶剤、さらには正極の遷移金属酸化物との相互作用により電池の内圧上昇などの虞れがある。

【0012】従って、本発明の目的は、上記課題を解決し、安全性が向上しかつ高容量密度で安価なリチウム二

次電池を提供することにある。そして、本発明によるリチウム二次電池を用いて、安全性や信頼性が向上する携帯用電気機器ならびにバックアップ電源を有する電子機器ならびに電気自動車ならびに電力貯蔵装置を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明によるリチウム二次電池の特徴は、正極と負極と電解液とを備え、リチウムイオン挿入脱離反応を利用するリチウム二次電池において、前記負極は、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属との該両者の金属が担持された炭素粒子、または前記両者の金属が合金を形成して担持された炭素粒子を含み構成され、前記正極は、Mn含有遷移金属酸化物を含み構成されるにある。

【0014】また、本発明によるリチウム二次電池の他の特徴は、前記リチウムと合金を形成する金属は、リチウム1に対して金属原子7を基準としてそれ以下の原子比でリチウムと合金を形成するものであるところにある。さらに、別の特徴は、前記炭素材料は、黒鉛系炭素または非晶質系炭素であって前記リチウムと合金を形成する金属は、Ag, Sn, Alのうちから選ばれた少なくとも一つ以上の元素であり、前記リチウムと合金を形成しない金属は、Cu元素である点にある。

【0015】さらにまた、もう一つ別の特徴は、前記Mn含有金属酸化物は、当該組成が、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{O}_{2-z}$  ( $0 < x \leq 0.3, 0 \leq z < 2$ )、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 1, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ 、第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 2, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ 、第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Mg, Ca}$ の少なくとも1種以上)、または、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{O}_{2-z}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.3, 0 \leq z < 2, \text{M: Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Ti, V, Cr, Ni}$ の少なくとも1種以上)のうちの1つである点にある。

【0016】一方、上記目的を達成する携帯用電気機器は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載のリチウム二次電池を携帯する機器の電源に用いるものである。また、電子機器は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載のリチウム二次電池を内蔵する演算装置、記憶装置等のバックアップ電源に用いるものである。さらに、電気自動車は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載のリチウム二次電池を走行用電動機の電源に用いるものである。そして、電力貯蔵装置は、請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載のリチウム二次電池を電力貯蔵のための電池に用いるものである。

【0017】本発明は、リチウム二次電池に関し、リチウムと合金化する金属及びリチウムと合金化しない金属

を担持した炭素系負極材とMn系正極材とを組み合わせた電池等が、金属リチウムの析出が少なく安全性に優れ、かつMn系正極材を利用するので安く、さらに高性能であるとの知見によるものである。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。まず、当発明者らが得た知見の纏めとして、本発明によるリチウム二次電池の特徴について記述して、実施の形態の概要について説明する。なお、知見として得られた具体的な実施例の一部については、後述する。上記目的を達成するための本発明によるリチウム二次電池は、正極、負極、及び有機電解液から構成され、リチウムイオン挿入脱離反応を利用する二次電池において、負極は、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属との該両者の金属が担持された炭素粒子、または前記両者の金属が合金を形成して担持された炭素粒子を含み構成され、正極は、Mn含有遷移金属酸化物を含み構成される両電極を具備することを特徴としている。

【0019】そして、正極の活物質として、安価で、結晶構造も安定なMn化合物を、たとえば、 $\text{LiMnO}_2$ を用いる。しかしながら、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、あるいは $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-x}$  ( $0 < x \leq 0.3, 0 \leq z < 2$ )、あるいは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 1, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ , 第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、あるいは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{4-x}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 \leq y < 2, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn}$ , 第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、あるいは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.1, 0 \leq z < 2, \text{M: B, Mg, Ca}$ の少なくとも1種以上)、あるいは $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{4-x}$  ( $0 < x \leq 1.3, 0 < y \leq 0.3, 0 \leq z < 2, \text{M: Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Ti, V, Cr, Ni}$ の少なくとも1種以上)のうちの1つであって、サイクル可逆性に優れたMn含有遷移金属酸化物を用いることが好ましい。この理由は、 $\text{LiMnO}_2$ に比べて、上記 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等はスピネル構造であるので、電池電圧が高くなるからである。

【0020】一方、負極の活物質については、 $\text{Li}$ イオンを吸蔵放出できる炭素に、前述したような金属または合金の微細粒子を担持した炭素材を用いることで、体積エネルギー密度とサイクル特性が向上することが判明した。更に、金属または合金の金属等の粒径が、 $100(\text{nm})$ 以下が望ましく、 $5 \sim 100(\text{nm})$ の範囲にあることが好ましいと判明した。即ち、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属について、合金を形成させるには、例えば湿式還元で $\text{Cu}$ と $\text{Sn}$ を黒鉛粒子上に担持し、乾燥した炭素粉を還元ガス気流中にて所定の温度で、熱処理することによって行われる。更に、担持された金属の粒径は、合金を形成する金属の場合は、充放電におけるリチウム合金の析出・溶解速度を考慮すると、 $100(\text{nm})$ 以下が望ましいことが判明し、

また、 $100(\text{nm})$ を超えると分散性が悪化し電子伝導性が悪くなるからである。さらに、合金を形成しない金属の場合は、電子伝導性を左右する黒鉛間の接触点を増大させるために、出来る限り粒径は小さいことが良いが、実用的には、 $5 \text{ nm}$ 位が限度と言える。なお、 $100(\text{nm})$ は、 $1000(\text{\AA})$ に相当する。

【0021】また、前述の金属等の担持量は、例えば、黒鉛と担持金属などの全重量に対して、 $1 \sim 30$ (重量%)の範囲に、更に、放電容量やサイクル特性の点から、好ましくは $5 \sim 15$ (重量%)の範囲にあることが望ましいと判明した。

さらに、上記の $1 \sim 30$ (重量%)の範囲にあって、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属との添加モル比(添加比率)は、 $1:9 \sim 9:1$ の範囲にあるのが、高速充放電(大電流充放電)の効果が得られて、望ましいことが判明した。更に、好ましい放電容量とサイクル特性とが得られるのは、 $1:3 \sim 3:1$ の範囲に絞られるあることも分かった。なお、高速充放電(大電流充放電)の効果は、大電流を必要とする電気自動車の電動機や自動二輪車の車載電装品(例えば、スタータ)などに対して有効であると言える。

【0022】ここで、リチウムと合金を形成する金属(以下、合金化金属とも呼称する)と、リチウムと合金を形成しない金属(以下、非合金化金属とも呼称する)の定義について説明する。ここでいう合金化とは、 $\text{LiSr}$ すなわちリチウム1原子に対し $\text{Sr}$ が7原子の原子比である、JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)カードに示されたリチウムと他原子とで構成される化合物でリチウムの割合が最も小さいものを基準とし、リチウムの割合が、金属原子の7分の1未満の原子比でしか組成物を構成しないものをリチウムと合金化しないと、リチウムの割合が金属原子の7分の1以上の原子比で組成物を構成するものをリチウムと合金化すると定義する。別の表現をすれば、リチウムと合金を形成しない金属とは、リチウムの割合が原子比に換算して金属原子に対して7分の1以上の組成物を構成できない元素、または、リチウムとの組成物が金属原子に対して7分の1以上の原子比を取ることができない元素である。

【0023】一方、金属や合金を担持させる炭素としては、リチウムをインターカレート・デインターカレート可能なもの、例えば天然黒鉛、石油コークスあるいは石炭ピッチコークス等から得ることができる易黒鉛化材料を $2500^\circ\text{C}$ 以上で高温熱処理した黒鉛系炭素が用いられる。または、メソフェーズカーボンなどのような非晶質系炭素でも可であり、これらの混合物が用いられても良い。その平均粒径は、 $50 \mu\text{m}$ 以下であって、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ が良い。また形状は、球状、塊状、鱗片状、繊維状などであり、それらは粉砕品であっても良い。

【0024】リチウムと合金を形成する金属としては、

Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pb, Hg, Si, Ag, Sr, Te, Ti 及び Sn のうち少なくとも1種類が選択される。好ましくは、(1)リチウム含有量が多い合金組成をとれる、(2)原子量が比較的小さく、密度が比較的大きい、(3)還元が容易である、(4)リチウム合金の酸化還元電位が低い、(5)比較的安全で、廃棄上の問題も少ない、等の諸条件を満足するものがよい。また、リチウムと合金を形成しない金属としては、Fe, Ni, Cu, Pt 及び Au のうち少なくとも1種類が選択されるが、好ましくは酸化電位が高く、還元が容易であり、抵抗の低い元素が望ましい。また、これらの合金化の状態、Liの抵抗値よりも固有抵抗が小さいもの同士の組み合わせが最も望ましい。また、熱電導率が炭素材料に比較して大きく、伝熱が速やかに行うことができるものが望ましい。そして、最も望ましくは、Ag-Cu、Sn-Cu、Al-Cuを担持した黒鉛材料を負極に用いることである。この理由は、それぞれの合金化組成が、Agの場合はLiAg、Snの場合は $\text{Li}_x\text{Sn}_y$ 、Alの場合は $\text{Li}_z\text{Al}$ として合金を形成することから、従って、多量のリチウムを吸蔵し、その合金化容量も負極容量として見積ることができるからである。

【0025】また、電解液には、リチウム塩を電解質として、この電解質を有機溶剤に溶解させた非プロトン性有機電解液が使用される。ここで有機溶剤としては、エステル類、エーテル類、置換-2-オキサソリジノン類及びこれらの2種以上の混合溶剤等が使用される。具体的に例示するならば、エステル類としては、アルキレンカーボネート(エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、2-メチル-γ-ブチロラクトン等)など、あるいは、鎖状のジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等である。

【0026】エーテル類としては、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、環状エーテル、例えば5員環を有するエーテルとしてはテトラヒドロフラン及びその置換体、ジオキサラン等、6員環を有するエーテルとしては、1,4-ジオキサラン、ピラン、ジヒドロピラン、テトラヒドロピラン等である。電解質としては過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、塩化アルミニウムリチウム、ハロゲン化リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  が使用可能であり、中でもフッ化リンリチウム、ホウフッ化リチウム、過塩素酸リチウムが好ましい。特に、電気伝導度が $6\text{mS/cm}$ 以上の電解液を用いた場合に効果が顕著に現れる。しかしながら、リチウム塩を支持電解質とした、有機電解液すべてが使用可能であり上記の例示に限定されない。

【0027】上記の構成により、金属微粒子等を担持した炭素材の負極を用いて、高エネルギー密度化を図り、Mn系酸化物の正極を用いて、制御異常時に、例えば過充電時に、負極上への金属リチウムの析出が少なく安全性

に繋がり、かつ、安全に結びつけ、リチウム二次電池として、体積密度が高く、充放電サイクル特性の優れたものが提供される。また、本発明により、電池の体積エネルギー密度をあげることが可能になり、機器に必要とされる電池容量を確保する容積を小さくすることができるため、電池自体の小型化、すなわち機器ならびに電気自動車などの小型化が可能となり、あるいは、空いた空隙部分に他の機能を盛り込み高機能化を図ることも可能となる。

10 【0028】さらに、リチウム二次電池の実施の形態について補足説明する。リチウム二次電池の体積エネルギー密度化とサイクル特性の向上とをめざし、正極材として、スピネルタイプの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を用いる場合は、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ の混在しない結晶構造の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_z\text{O}_{4-z}$  ( $0 < x \leq 1.3$ ,  $0 \leq y < 2$ ,  $0 \leq z < 2$ , M: Al, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, V, Ni, Ag, Sn の少なくとも1種以上)の式で示される含リチウムマンガン系酸化物を用いる。そして、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の理論容量は、 $148\text{Ah/kg}$ 活物質であり、 $\text{LiCoO}_2$ のそれが $274\text{Ah/kg}$ 活物質であることに比較すると半分近く

20 小さい。現在の電池は、有機電解液の分解が起こらない電位の範囲で充放電をしている。 $\text{LiCoO}_2$ は有機電解液の分解電位にいたるまでに利用できる容量は、 $130 \sim 150\text{Ah/kg}$ 活物質となる。ほぼ、理論容量の半分以上しか利用できない。  
【0029】ところが、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、金属リチウムを参照極として、リチウム電位基準で上限 $4.5\text{V}$ までの充電で使用可能な放電容量が、 $90 \sim 130\text{Ah/kg}$ 活物質であり、理論容量に対して、 $60 \sim 90\%$ を同じ電位範囲で使用することができることになる。重量当たりの潜在的なリチウム残存量は、 $\text{LiCoO}_2$ の $120\text{Ah/kg}$ 活物質以上に対し、スピネル型 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、 $50 \sim 80\text{Ah/kg}$ 活物質と少ない。本発明の電池の正極の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は以下のような特徴を持つものであって、容量、サイクル特性ともに向上しているものである。 $\text{Mn}_2\text{O}_4$ の混在しない結晶構造で、3価のMnと4価のMnとが等量(1:1)に近いものが、高容量が得られる。また、Mnの位置に、一部リチウムが置換した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は、理由は明らかではないが、サイクル可逆性に優れることがわかった。さらに、異種元素で置換した $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ は結晶の安定化が達成され、容量、サイクル特性の向上が実現できた。

40 【0030】これらの $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の活物質重量当たりに利用できる充放電容量は、金属リチウムを参照極として、 $3.0 \sim 4.3\text{V}$ の電位範囲で、 $115 \sim 125\text{Ah/kg}$ 活物質であり、潜在的に利用されずに残るLi量は、 $25 \sim 30\text{Ah/kg}$ 活物質とより少なくなる。このため、前述の過充電等により、負極に金属リチウムが析出する場合の絶対量は、 $\text{LiCoO}_2$ に比較してかなり少なくなるため、電池の内部短絡等の起こりにくさははるかに向上する。安全性を高めるために電池容量の約2倍のリチウムを吸蔵できるだけの負極を一定体積内に詰めることは電池のエネルギー

一密度を下げる一因であるが、負極の量を従来よりも減らした状態で、安全性が向上するため、体積エネルギー密度を向上させることが可能になる。

【0031】また、炭素粒子にリチウムと合金化する金属と合金化しない金属との微細粒子を担持した炭素材を用いることには、以下に述べるような付随効果がある。従来の炭素材料は不可逆容量が大きく、電池を作成する場合、正極側に、炭素の不可逆容量により失活してしまうリチウム量を見込んで、正極活物質を公称容量よりも多めに入れ込む必要があった。このため、電池のエネルギー密度の向上のためには、負極の不可逆容量の低減が重要になる。黒鉛などの炭素材料を用いた場合の不可逆容量よりも、金属担持負極にすることにより、不可逆容量の低減ができた。理由は明らかではないが、炭素材の不可逆容量の原因となっている反応の活性点を、金属担持することによって金属で活性点を被覆するなどの効果が現れたことによることが理由の一つと考えられる。

【0032】本発明の金属担持負極によって、担持金属による不可逆容量サイトの低減が行われ、不可逆容量が小さくなり、かつ炭素よりも抵抗が低い金属が担持されたことにより、電子伝導性も向上する。このことにより、高速充放電が可能になる。さらに、熱導電性も向上するため、充放電時の生成熱の放散性がよくなり、過充電時の電池の蓄熱による温度上昇が小さくなることも推察される。また、合金化金属も一部含有しているため、電池の負極とした場合に、過充電時に、炭素負極では金属析出してしまいう過剰のリチウムを一部合金化によって吸収することや重量エネルギー密度の向上といった効果も期待できる。

【0033】即ち、(1)金属リチウムの析出量の低減、(2)放電容量の増大、(3)電気伝導性の向上、(4)熱伝導性の向上、(5)サイクル特性の向上が達成できた。更には電解質を含む非水電解液の組成を最適化することによって、炭素負極の放電容量の増大、クーロン効率の向上、不可逆容量の低減ができ、さらに、高容量の放電も可能となった。以上の要素を組み込んだリチウム二次電池においては、個々の作用・効果に加えて、出力特性やサイクル特性などが向上し、高エネルギー密度で、安全性の向上した電池の実現が可能になる相乗効果が発現した。

【0034】次に、本発明によるリチウム二次電池を利用した機器及びシステムの実施の形態について、その概略(代表例)を説明する。リチウム二次電池を電源として用いる機器及びシステムとしては、例えば、家庭用電子・電気機器、パーソナルコンピュータ、携帯用情報端末機器、携帯用電気機器(含む電子機器)、医療用機器(含むペースメーカー、補聴器)、電力貯蔵装置(含む家庭用小型電力貯蔵機器)等がある。このうち、(1)使用者によって携帯される機器の電源に、本発明によるリチウム二次電池を用いることによって、金属リチウムの析出

による温度上昇等が回避されて、携帯用電気機器(含む医療用機器)の安全性が向上する。また、(2)演算装置や記憶装置等のバックアップ電源を内蔵する電子機器の該電源に、本発明によるリチウム二次電池を用いることにより、長時間の使用が可能となり画面や記憶の消失などの虞れが回避されて、バックアップ電源を有する電子機器の信頼性が向上する。

【0035】さらに、(3)電気自動車の多数個のリチウム二次電池を積層してなる走行用電動機の電源に、本発明によるリチウム二次電池を用いることによって、出力密度の十分な電池が提供されるとともに、電池容積が小さくなるので、電気自動車の長時間運転や早期実用化が可能となる。(4)さらには、夜間電力を貯蔵する電力貯蔵装置などに用いられるリチウム二次電池の組電池にあっては、本発明によるリチウム二次電池を用いることによって、前述のように電池性能と安全性が向上し安定して電力供給が為されるので、電力貯蔵装置に有効であり、電池容積が小さくなるので特に家庭用小型電力貯蔵機器に好適であると言える。即ち、リチウム二次電池の高性能・小形なる電池の特長を活かしつつ安全性を高め、取扱性等に優れた携帯用電気機器ならびに電子機器ならびに電気自動車ならびに電力貯蔵装置を提供することができる。

【0036】以下に、電極材料や電池の具体的な実施例を図面と表を参照しながら説明し、本発明に関して、さらに詳細に説明する。

(実施例1)合金化金属と非合金化金属とを担持する炭素負極の調製は、以下のようにして行った。高純度化処理した人造黒鉛(面間隔 $d_{002}=3.359\text{\AA}$ 、結晶子大きさ $L_c=540\text{\AA}$ 、比表面積 $S=10\text{m}^2/\text{g}$ )の9.5gを、25mlのエタノールを含む水450mlに、懸濁させる。これを約55℃に加熱し、強く攪拌しながら、0.39gの硝酸銀( $\text{AgNO}_3$ )と0.95gの硝酸銅( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )を添加し溶解させる。これに8mlのヒドラジン( $\text{N}_2\text{H}_4$ )を水で希釈し、100mlにした水溶液を、マイクロチューブポンプで滴下し、約3時間、同時還元反応をさせ、その後、濾過水洗し、350℃で6時間真空乾燥し、粉末Aを得た。

【0037】得られた粉末Aに含まれる金属量は、化学分析によれば、仕込み組成の各々の目標2.5重量%に対し、Agは2.45重量%、Cuは2.32重量%であった。また、X線回折によって、AgとCuの割合を調べたところ、金属状態のAg、Cuに加えて、酸化第一銅 $\text{Cu}_2\text{O}$ に基づく極微量の回折線が認められた。

【0038】次に、エネルギー分散型電子プローブマイクロアナリシスにより、AgとCuの分散状態を観察したところ、Ag及びCu粒子は黒鉛粒子の全面に分布しており、黒鉛粒子の端面部に若干濃縮していた。更に、透過型電子顕微鏡で、黒鉛に担持されている金属粒子の大きさを観察したところ、5(nm)以上~100(nm)以下の範囲にある粒子が、ほぼ均一に分散していた。

【0039】この炭素材A(即ち、粉末A)に結着剤として、PVDFが炭素材に対して10重量%になるように混合し、N-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPと略す)で溶解してペースト状にしたものを、集電体としての厚さ23 $\mu$ mの銅箔に塗布し、風乾後、真空中80℃で3h乾燥した。その後、0.510n/cm<sup>2</sup>の圧力で成型した後、真空中、120℃で2h乾燥し、負極を作成した。この負極の合剤層密度は、約1.5g/cm<sup>3</sup>であった。そして、単極の性能確認を、Li金属対極及びセパレータとしてPE系多孔質膜を組み合わせ、電解液として、1M-LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC(1:1)、参照極として、Li金属を用いて、充放電速度はカーボン1gあたり80mA、電位幅は0.01V~1.0Vの条件で、サイクル試験を行ったところ、370Ah/Kgの初期放電容量が得られた。

【0040】次に、Mn系正極の調製は、以下のように行った。平均粒径が20 $\mu$ m前後である単一相で、その格子定数が $a=8.21\sim 8.25$ オングストロームの正極活物質としてのLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を87重量%、これに導電剤として、平均粒径5 $\mu$ mの黒鉛を8.7重量%添加したものに、結着剤としてPVDFを4重量%、NMPに溶解させて混合して、ペースト状にした。その後、厚さ20 $\mu$ mのAl箔に塗布し、風乾後、真空中80℃で3時間乾燥した。さらに、約210n/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成型した後、真空中120℃で3時間熱処理して正極を得た。この正極の合剤層の密度は約2.8g/cm<sup>3</sup>であった。

【0041】そして、ここで得られた正極と、Li金属対極及びセパレータとしてポリエチレン系の多孔質膜を組み合わせ、電解液として、1M-LiPF<sub>6</sub>/EC-MEC(1:1)、参照極として、Li金属を用いて、4.3V~3.0Vの電位幅で充放電試験を行い、単極の性能確認したところ、128mAh/gの初期容量を確認した。

【0042】次に、上記で性能確認したMn系正極と金属担持黒鉛負極を用いた単三電池の実施例について説明する。正極は、上述したLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を、正極活物質として87重量%に、導電剤として平均粒径5 $\mu$ mの黒鉛を8.7重量%添加したものに、結着剤としてPVDFを4.3重量%、NMPに溶解させて混合しインク状にした後に、厚さ20 $\mu$ mのAl箔に両面塗布し、80℃で3時間乾燥した。その後、合剤層の密度が、約2.86g/cm<sup>3</sup>になるまでロールプレスで圧延成型した。そして、加圧成型した後、真空中120℃で3時間熱処理して作成した。

【0043】一方、負極は、5(nm)以上~100(nm)以下の範囲にある粒子径を持つAg-Cu粒子を担持した上述の方法により得られた炭素材Aに、結着剤としてのPVDFを10重量%になるように混合して、NMPで溶解してペースト状にしたものを、集電体としての厚さ20 $\mu$ mの銅箔に厚さ片面75 $\mu$ mで両面に塗布し、80℃で3時間乾燥した。その後、合剤密度が、約1.57g/cm<sup>3</sup>になるまでロールプレスで圧延成型した後に、120℃、2時間、真空中で乾燥して作成した。

【0044】図1は、本発明による一実施例の円筒形リチウム二次電池の分解構成を示す斜視図である。図1に示すように、上記の正極及び負極と、厚さ25 $\mu$ mのPE性多孔質膜セパレータとを組み合わせる巻回し、外法寸法(直径14mm×47mm)の電池缶に収納した。電解液としては、1M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:2)を用いた。この電池のエネルギー密度の設計値ならびに特性値を表1に示す。表1は、本発明によるLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/2.5%Ag-2.5%Cu黒鉛で構成される円筒型電池の設計例である。矢印の右側に示した値は、評価した特性値である。

【0045】

【表1】

表1

	正極	負極
活物質	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.5%Ag-2.5%Cu人造黒鉛
活物質容量(mAh/g)	128	370
リテンション(mAh/g)	6	60
電極密度(g/cm <sup>3</sup> )	2.86	1.57
電極幅(cm)	4.0	4.1
電極長さ(cm)	23.5	28
電極容量(mAh)	628	538
集電体厚さ( $\mu$ m)	20	20
セパレータ厚さ( $\mu$ m)	25	
電池外寸(mm)	14 $\phi$ × 47	
電池体積(cm <sup>3</sup> )	7.5	
電池容量(mAh)	525 → 520	
平均作動電圧(V)	3.9	
エネルギー密度(Wh/g)	102.3	
エネルギー密度(Wh/l)	273.5 → 270	

【0046】特性を評価したところ、設計値525mAhに対し、520mAhの初期容量が得られ、設計値273.5Wh/lに対



し、270Wh/lの体積エネルギー密度が得られた。

【0047】(比較例1)比較例1は、負極材が黒鉛のみの炭素材からなり、正極材がコバルト系のリチウム材からなる場合である。即ち、導電剤の人造黒鉛(8.7重量%)と正極活物質のコバルト酸リチウム(87重量%)に、NMPに溶解させた結着剤のPVDF(ポリフッ化ビニリデン)(4.3重量%)を混合し、ペースト状にした後、厚さ20 $\mu$ mのAl箔に両面塗布し、80℃で3時間乾燥した。その後、約2ton/cm<sup>2</sup>の圧力で加圧成型し、真空中120℃で3時間熱処理して、正極を得た。この正極の合剤層の密度は、約3.0g/cm<sup>3</sup>であった。

【0048】負極は、以下に示す方法で作製した。人造黒鉛に結着剤として、PVDF溶液を炭素材に対してPVDFが10重量%になるように混合し、NMPを加えてペースト状

にしたものを、厚さ20 $\mu$ mの銅箔の集電体に両面塗布し、80℃で3h乾燥した。その後合剤密度が、約1.53g/cm<sup>3</sup>になるまでロールプレスで圧延成型した後、真空中、120℃で2h乾燥した。

【0049】上記の正極及び負極と、厚さ25 $\mu$ mのポリエチレン製多孔質膜セパレータとを組み合わせ、図1に示すように捲回して外寸法が直径14mm×47mmの電池缶に収納した。電解液として1M-LiPF<sub>6</sub>/EC+DMC(1:2)を用いて、その特性を評価した。この電池のエネルギー密度の設計値を表2に示す。表2は、比較例1の電池、すなわち、従来のLiCoO<sub>2</sub>/黒鉛から構成される円筒型電池の設計例である。

【0050】

【表2】

表2

	正極	負極
活物質	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛
活物質容量(mAh/g)	145	300
リテンション(mAh/g)	-	70
電極密度(g/cm <sup>3</sup> )	3.03	1.53
電極幅(cm)	4.0	4.1
電極長さ(cm)	24	28
電極容量(mAh)	655	531
集電体厚さ( $\mu$ m)	20	20
セパレータ厚さ( $\mu$ m)	25	
電池外寸(mm)	14 $\phi$ × 47	
電池体積(cm <sup>3</sup> )	7.5	
電池容量(mAh)	507 → 500	
平均作動電圧(V)	3.7	
エネルギー密度(Wh/g)	89.2	
エネルギー密度(Wh/l)	253.3 → 250	

【0051】特性を評価したところ、設計値507mAhに対し、500mAhの初期容量が得られ、設計値253.3Wh/lに対し、250Wh/lの体積エネルギー密度が得られた。

【0052】(比較例2)比較例2は、負極材が合金化金属のみ担持する炭素材からなり、正極材がマンガン系のリチウム材からなる場合である。即ち、実施例1の合成法の操作において、1.7gのAg<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>のみを添加し、全く同

じ条件で10重量%Ag/人造黒鉛の粉末を作成し、実施例1と同様にして、円筒型電池を作成した。この電池のエネルギー密度の設計値を表3に示す。表3は、比較例2の電池、すなわち、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/10%Ag黒鉛から構成される円筒型電池の設計例である。

【0053】

【表3】

表3

	正極	負極
活物質	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	10%A <sub>g</sub> -人造黒鉛
活物質容量(mAh/g)	128	335
リテンション(mAh/g)	6	70
電極密度(g/cm <sup>2</sup> )	2.86	1.56
電極幅(cm)	4.0	4.1
電極長さ(cm)	24.5	28
電極容量(mAh)	628	517
集電体厚さ(μm)	20	20
セパレータ厚さ(μm)	25	
電池外寸(mm)	14φ×47	
電池体積(cm <sup>3</sup> )	7.5	
電池容量(mAh)	501 → 500	
平均作動電圧(V)	3.9	
エネルギー密度(Wh/g)	97.6	
エネルギー密度(Wh/l)	260.5 → 259	

【0054】特性を評価したところ、設計値501mAhに対し、500mAhの初期容量が得られ、設計値260.5Wh/lに対し、259Wh/lの体積エネルギー密度が得られた。

【0055】そして、実施例1と比較例1、2の電池を、それぞれの充放電速度は1C、充電終止電圧は4.2V、実施例1の放電終止電圧は3.0V、比較例1、2の放電終止電圧は2.5Vとする条件で、充放電サイクル試験を行った。図2は、図1の円筒形リチウム二次電池のサイクル特性を示す図である。サイクル特性について、実施例1と、比較例1、2とを比較し示している。図2に示すように、実施例1は、比較例1に比べて、1000サイクル後でも容量維持率は98%と、高い容量維持率を示した。また、2000サイクル時点では、比較例2と比べても、実施例1の方が容量維持率が高いことが分かった。

【0056】(実施例2)実施例2として、実施例1に示したと同様の方法で、負極材料を炭素材B～炭素材Gとした6種類の実施例2B～2Gと、炭素材Hとした1種類の比較例3の円筒型電池を作成し、それらの電池に対し、レート特性、サイクル特性、安全性などの評価を行って比較した。それぞれの負極の合成法を以下に示す。炭素材Bを用いた実施例2Bの場合、実施例1の炭素材Aの場合との相違点は、添加剤にフタル酸水素カリウムを追加し、かつ、滴下剤をヒドラジン(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)からNaBH<sub>4</sub>の水溶液に換えたところにある。炭素材Bの合成は、エタノール25mlと水45mlを混合し、55℃に加温する。これに、0.5gのフタル酸水素カリウムを添加溶解した後、強撹拌しながら0.39gの硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)と、0.95gの硝酸銅(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O)とを添加し溶解させる。

【0057】次に、これに高純度化処理した人造黒鉛(面間隔d002=3.359Å、結晶子大きさLc=540Å、比表面積S=10m<sup>2</sup>/g)の9.5gを加えて撹拌し、ここに15重量%のNaBH<sub>4</sub>水溶液(100ml)を、マイクロチューブポンプで滴下

し、約3時間同時還元反応をさせる。その後、濾過水洗し、350℃で6時間真空乾燥し粉末Bを得た。得られた粉末Bは、実施例1で得られた粉末Aと、黒鉛粒子の分布状態や金属粒子の大きさなどの観察結果は、ほとんど同じものが得られた。しかし、炭素上の金属粒子の粒径は、粉末Aのものより小さく分散状態が改良されていた。この理由は不明であるが、フタル酸水素カリウムまたはNaBH<sub>4</sub>水溶液が影響したと推考される。そしてこの炭素材Bの初期放電容量は375Ah/kgであった。

【0058】炭素材Cを用いた実施例2Cは、合金化金属がSnの場合である。炭素材Cの合成法は、以下のよう

におこなった。2ml酢酸-25mlエタノール-25mlH<sub>2</sub>Oの混合溶液に0.475g SnCl<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oと0.95gの硝酸銅(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O)を添加し溶解させ蒸留水を加えて400mlとする。この溶液に9.5gの高純度処理した人造黒鉛を混合し、約50度に加温する。ついで水100mlに1.7gのNaBH<sub>4</sub>を含む溶液を滴下し、還元反応を行う。反応生成物はその後、濾過水洗して150℃で20時間真空乾燥して粉末Cを得た。粉末のX線回折には、黒鉛に基づく回折線のほかに金属状態のCuとSnの回折線と微量の酸化第1銅の回折線が認められた。この炭素材Cの初期放電容量は365Ah/kgであった。

【0059】炭素材D、Eは以下のように合成した。炭素材Dは、実施例1の炭素材Aの合成工程において、前述のCu:Agの重量比が3:1になるように調製し、他の工程等は同じとして粉末Dを得た。炭素材EはCu:Agの重量比が1:3になるように仕込み、他の工程等は同じとして粉末Eを得た。この炭素材D、Eは、炭素材Aとほぼ同等の初期放電容量を示した。

【0060】炭素材F、Gを以下のように合成した。炭素材Fは、実施例1の炭素材Aの合成工程において、前述のCu:Agの重量比が9:1になるように仕込み、他の

工程等は同じとして粉末Fを得た。炭素材Gは、Cu:Agの重量比が1:9になるように調製し、他の工程等は同じとして粉末Gを得た。初期放電容量は、炭素材Fが350Ah/kg、炭素材Gが360Ah/kgであった。

【0061】(比較例3)比較例3は、負極材が合金化金属のみ担持する炭素材からなり、正極材がマンガン系のリチウム材からなる場合である。比較例3として、リチウムの合金化金属のみを担持した炭素材Hの合成法を以下に示す。炭素材Hの合成は、炭素材Bの合成法の操作において、0.98gのAgNO<sub>3</sub>のみを添加し、炭素材Bの場合

10

表4

電池系	正極材	電池容量 (mAh)	体積エネルギー密度 (Wh/l)	1C放電時定格容量の8割に到達するまでのサイクル数	2C放電時の対0.2C容量比(%)	潜在リチウム量(mAh)	150%過充電時温度上昇
実施例1	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	525	273.1	3121	95	85	無し
実施例2B	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	525	273.1	3300	96	78	無し
実施例2C	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	525	273.1	2580	92	92	無し
実施例2D	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	525	273.1	≥3000	95	85	無し
実施例2E	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	525	273.1	≥3000	95	85	無し
実施例2F	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	517	268.7	2393	96	89	無し
実施例2G	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	514	267.1	2051	94	55	無し
比較例3	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	501	260.5	2035	78	82	わずか
比較例1	LiCoO <sub>2</sub>	507	253.3	601	88	602	有り

【0064】1Cの電流密度で充放電を行ったときの放電容量が、定格容量の8割になる回数、放電速度を変化させた場合の対0.2C放電容量比を示し、また、これらの電池の過充電時に負極上に析出する可能性がある最大値の潜在リチウム量(以下、最大潜在リチウム量という)を示している。

【0065】比較例1の場合は、最大潜在リチウム量が602mAhに対し、本実施例2B～実施例2Gの場合は、どの最大潜在リチウム量も100mAh以下となっていて、コバルト系の従来電池に比較して、電池容量の40%未満であり、過充電時の金属リチウム析出が少なくより安全性が高い電池が実現した。一方、比較例3の場合は、最大潜在リチウム量が100mAh以下と少ないが、本実施例に比べて、過充電時の温度上昇が劣ること、かつ、前述のように、炭素材の初期放電容量が335Ah/kgと約10%劣っており、体積エネルギー密度が260.5Wh/lと、約5%小さくなる。更に、2C放電時の対0.2C放電容量比は、実施例2B～実施例2Gに比べて、約14～18%劣ることが分かった。

【0066】ところで、上記に示した実施例以外に、当発明者らは種々検討し、次のような知見を得ている。これについて説明する。まず、Mn系正極の材料について説

30

40

50

た。この炭素材Hの初期放電容量を確認したところ、335Ah/kgであった。

【0062】以上の炭素材A～Gと、炭素材Hとを負極材料とし、且つ、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を正極材料として、実施例1と同様に円筒型電池を作成した。それぞれを、実施例2B～実施例2Gと、比較例3として表わした。これらの円筒型電池と、前述の比較例1の円筒型電池の性能を表4に示す。表4は、実施例と比較例の円筒形電池の各特性の比較を示すものである。

【0063】

【表4】

明する。上記実施例では、本発明による金属担持炭素からなる負極材に対して、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>からなる正極材を組み合わせた電池を採用したが、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-z</sub>O<sub>4-y</sub>(0<x≤0.3, 0≤z<2)、または、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4</sub>(0<x≤1.3, 0≤y<1, M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn, 第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、または、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4-y</sub>(0<x≤1.3, 0≤y<2, 0≤z<2, M: B, Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Ni, Ag, Sn, 第二遷移金属元素のうち少なくとも1種以上)、などのサイクル可逆性に優れた置換型あるいは添加型のMn系スピネル化合物を正極材として組み合わせて、電池を作成した場合も、前述の実施例と同様に高容量密度や安全性の向上などに効果があることが判明した。

【0067】また、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4-y</sub>(0<x≤1.3, 0<y≤0.1, 0≤z<2, M: B, Mg, Caの少なくとも1種以上)、または、Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>2-y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4-y</sub>(0<x≤1.3, 0<y≤0.3, 0≤z<2, M: Al, Si, Ge, Ga, Fe, Cu, Co, Ti, V, Cr, Niの少なくとも1種以上)は、特に、サイクル特性が向上し、放電電流密度をあげた場合の、対0.2C放電容量も高い値を示すことが分かった。

【0068】次に、金属担持炭素負極における金属担持に関して説明する。上記実施例では、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>材からな

る正極に組み合わせた金属担持炭素負極として、炭素材にAg-CuまたはSn-Cuを担持したものを取り上げた。しかしながら、リチウムと合金化する金属の他の金属としては、Al, Sb, B, Ba, Bi, Cd, Ca, Ga, In, Ir, Pb, Hg, Si, Sr, TeおよびTiのうちの少なくとも1種類が挙げられる。そして、リチウムと合金化しない金属の他の金属としては、Fe, Ni, PtおよびAuのうちの少なくとも1種類が挙げられる。そして、これらの金属から構成される金属または合金を担持した炭素材料を負極とし、且つ、上述のMn系材料を正極として構成した電池が、本実施例で説明したものと同様の効果が発現することを確認している。

【0069】また、負極は、リチウムと合金を形成する金属とリチウムと合金を形成しない金属との該両者の金属が担持された炭素粒子、または前記両者の金属が合金を形成して担持された炭素材料(即ち、炭素粒子)以外に、(1)リチウムと合金を形成する金属と、リチウムと合金を形成する金属及びリチウムと合金を形成しない金属から成る合金とを担持した炭素材料、または(2)リチウムと合金を形成しない金属と、リチウムと合金を形成する金属及びリチウムと合金を形成しない金属から成る合金とを担持した炭素材料を含む負極であっても、本実施例で説明したものと同様の効果が発現することを確認している。

【0070】(実施例3)次に、本発明によるリチウム二次電池を利用した機器の実施例について説明する。携帯用パーソナルコンピュータ用の内蔵電源として、実施例1に記載した電池と同様の構成で、外法寸法が直径18mm×65mmの円筒型の単電池を作成し、これを用いて組電池を作成しバッテリーパックとした。また、比較するため、比較例1に示したものと同様の電池構成で、直径18mm×65mmの円筒型の単電池を作成して、これを用いてバッテリーパックを作成した。

【0071】本発明を適用したバッテリーパックは、レート特性が良く、比較例に対し充電時間を60%短縮することが可能であった。また、100回充放電後の容量維持率は99%以上と良い特性を示した。このように、本発明によるリチウム二次電池を内蔵した携帯用パーソナルコンピュータは、充電の待機時間が短く、ユーザの使い勝手が著しく向上することが分かった。また、バックアップ

電源としても長時間の使用が可能となり記憶消失などの虞れが回避された。本実施例では、携帯用パーソナルコンピュータを取り上げて説明したが、本発明によるリチウム二次電池を電源として採用する、家庭用電子・電気機器、携帯用電気機器、電気自動車、家庭用小型電力貯蔵機器などであっても、従来のものに比較し、本実施例と同様に、性能、安全性、取扱性などの向上が実現できることはいうまでもない。

【0072】

10 【発明の効果】本発明によれば、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のような含Mn酸化物を正極材料とし、リチウムの合金化金属と非合金化金属とを含む金属担持炭素を負極とすることにより、従来のリチウムイオン電池である $\text{LiCoO}_2$ 電池に比べて、金属リチウム析出が少なく、かつ同等の体積エネルギー密度を有するリチウム二次電池が提供される。即ち、 $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0.1 \leq x \leq 1$ )等の酸化物正極に比べて、Coを含まないので、高価な合成プロセスを必要とせず、原料も豊富に存在することから安価なリチウム二次電池が得られる効果がある。また、リチウム二次電池のレート特性ならびにサイクル特性が向上するとともに、

20 安全性も高い電池を提供できる効果もある。  
【0073】一方、本発明によるリチウム二次電池を採用した機器やシステムであれば、安全性や信頼性の向上と、小形化や長寿命化などが図られる効果がある。換言すれば、出力エネルギー密度とサイクル寿命特性との向上が顕著であるので、安価で安定な性能かつ安全性の高い電池を実現するという効果がある。そして本発明によるリチウム二次電池を用いた機器やシステムの小形化、低価格化や長寿命化などが図られる効果があると言える。

【図面の簡単な説明】

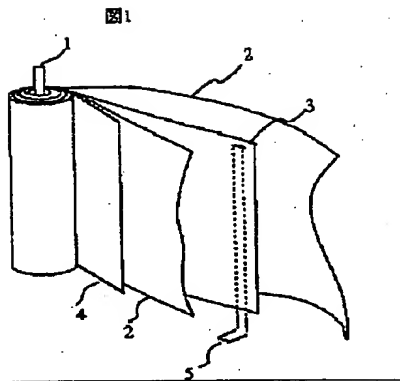
【図1】本発明による一実施例の円筒形リチウム二次電池の分解構成を示す斜視図である。

【図2】図1の円筒形リチウム二次電池のサイクル特性を示す図である。

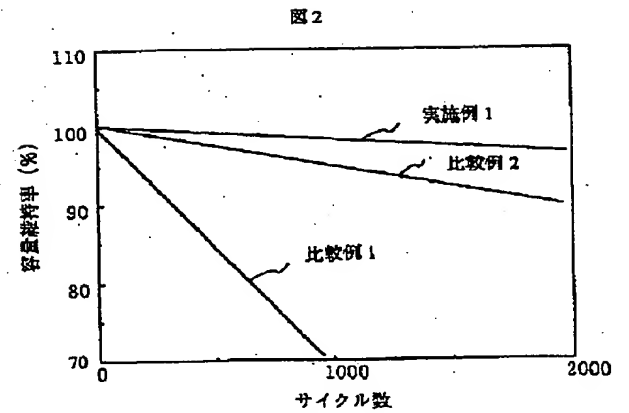
【符号の説明】

1…正極端子、2…セパレータ、3…負極、4…正極、5…負極端子。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 正則  
 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
 式会社日立製作所日立研究所内